

? t 6/5/1

6/5/1

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0005195541

WPI Acc no: 1990-186891/199025

XRAM Acc no: C1990-080988

**Substd. methoxy or methylthio-2-alkyl-pyridazinone cpds. - useful as pesticides, esp. against insects and acarids**

Patent Assignee: BAYER AG (FARB); WEISSMULLER J (WEIS-I)

Inventor: STENDEL W; TIETJEN K G; WACHENDORF U; WACHENDORFF-NEUMANN U; WEISSMULLER J; WEISSMULLER J

Patent Family ( 7 patents, 15 countries )

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
EP 373425	A	19900620	EP 1989122112	A	19891130	199025	B
AU 198946142	A	19900621				199031	E
CA 2005155	A	19900613				199035	E
BR 198906414	A	19900828				199039	E
ZA 198909461	A	19900926	ZA 19899461	A	19891212	199044	E
JP 2262563	A	19901025	JP 1989321567	A	19891213	199049	E
US 5004744	A	19910402	US 1989440544	A	19891122	199116	E

Priority Applications (no., kind, date): DE 3841850 A 19881213; DE 3923659 A 19890718

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
EP 373425	A	EN			
Regional Designated States,Original		BE CH DE ES FR GB IT LI NL			
CA 2005155	A	EN			
BR 198906414	A	PT			
ZA 198909461	A	EN			

**Alerting Abstract EP A**

5-substd. methoxy or methylthio-pyridazin-3-one derivs. of formula (I) are new. In (I) R<sub>1</sub> = alkyl, haloalkyl or (all opt. substd) cycloalkyl, cycloalkylalkyl or aralkyl; R<sub>2</sub> = halo or alkyl; R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> = H or alkyl; R<sub>5</sub>-R<sub>9</sub> = H, halo, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio or haloalkylthio; X = O or S; Z = CH=CH, CH<sub>2</sub>O, O or S.

Also new are the intermediate 3-hydroxymethyl-benzopyrans of formula (Va) where R'<sub>5</sub>-R'<sub>9</sub> = H, halo or 1-4C alkyl, alkoxy or alkylthio (all opt. substd. by 1-9 halo).

USE/ADVANTAGE - (I) are pesticides with better activity (including ovicidal activity) against insects and acarids parasitic on plants and animals than known cpds. of similar structure. They are also effective against nematodes and the fungus Pyricularia oryzae, and can be used in agriculture, veterinary medicine, forestry, materials protection and hygiene applications. (I) are active against normally

sensitive and resistant pests, have good residual activity in wood and clay, and are stable to alkali on white-washed surfaces.

**Title Terms /Index Terms/Additional Words:** SUBSTITUTE; METHOXY; METHYLTHIO; ALKYL; PYRIDAZINONE; COMPOUND; USEFUL; PEST; INSECT; ACARID

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平2-262563

(43) 公開日 平成2年(1990)10月25日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
C 0 7 D 237/16		
A 0 1 N 43/58		
C 0 7 D 237/18		
311/58		
405/12		

審査請求 未請求 請求項の数5 (全27頁) (30) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平1-321567	(71) 出願人 999999999
		バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
		D E
(22) 出願日	平成1年(1989)12月13日	(72) 発明者 ヨアヒム・パイスミュラー
		*
(31) 優先権主張番号 P 3 8 4 1 8 5 0 . 9		(72) 発明者 クラウス・ギンター・ティーティエン
(32) 優先日 1988年12月13日		*
(33) 優先権主張国 西ドイツ (D E)		(72) 発明者 ビルヘルム・シュテンデル
(31) 優先権主張番号 P 3 9 2 3 6 5 9 . 5		*
(32) 優先日 1989年7月18日		(72) 発明者 ウルリケ・パヘンドルフ・ノイマン
(33) 優先権主張国 西ドイツ (D E)		*

## (54) 【発明の名称】置換されたピリダジノン類

## (57) 【要約】

【目的】植物に損害を与え、そして温血動物に寄生する昆虫及びダニに対する良好な殺虫活性を示し、そして加えて良好な殺卵作用を有する新規な置換されたピリダジノンを提供する

【効果】植物によりよく耐えられ、温血動物に対する好ましい水準の毒性を有しそして農業、林業、貯蔵製品及び材料の保護において、そして衛生分野において遭遇する動物性有害生物、好ましくは節足動物及び線虫並びに殊に昆虫、ダニの防除用を使用できる

【産業上の利用分野】有害生物防除剤に関する

【特許請求の範囲】

請求の範囲テキストはありません。

【発明の詳細な説明】

詳細な説明テキストはありません。

【図面の簡単な説明】

図面の簡単な説明テキストはありません。

② 公開特許公報(A) 平2-262563

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 07 D 237/16  
A 01 N 43/58  
C 07 D 237/18

識別記号

庁内整理番号

⑥ 公開 平成2年(1990)10月25日

B

6529-4C  
8930-4H  
6529-4C※

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全27頁)

④ 発明の名称 置換されたピリダジノン類

② 特 願 平1-321567

② 出 願 平1(1989)12月13日

優先権主張 ③ 1988年12月13日 ③ 西ドイツ(DE) ④ P3841850.9

- ⑦ 発 明 者 ヨアヒム・バイスミュラー  
ドイツ連邦共和国デー4019モンハイム・カルル-ラングハンス-シュトラッセ 53
- ⑦ 発 明 者 クラウス・ギュンター・ティーティエン  
ドイツ連邦共和国デー4018ランゲンフェルト・アムアルテンブロイツヒ 64アー
- ⑦ 発 明 者 ビルヘルム・シュテンデル  
ドイツ連邦共和国デー5600ブツベルタール1・インデンビルケン 55
- ⑦ 出 願 人 バイエル・アクチエン・ゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン(番地なし)
- ⑦ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉  
最終頁に続く

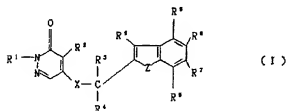
明 細 書

1. 発明の名称

置換されたピリダジノン類

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)

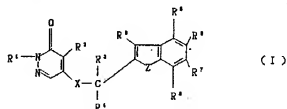


式中、R<sup>1</sup>はアルキルまたはハロゲンアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを表わし、R<sup>2</sup>はハロゲンまたはアルキルを表わし、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は相互に独立して各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲンアル

キル、アルコキシ、ハロゲンアルコキシ、アルキルチオまたはハロゲンアルキルチオを表わし、Xは酸素または硫黄を表わし、そしてZは式-C(H)=C(H)-、-C(H)<sub>2</sub>-O-、-O-または-S-の基を表わす、

の置換されたピリダジノン類。

2. 一般式(I)



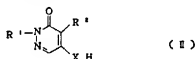
式中、R<sup>1</sup>はアルキルまたはハロゲンアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを表わし、R<sup>2</sup>はハロゲンまたはアルキルを表わし、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は相互に独立して  
各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲンアル  
キル、アルコキシ、ハロゲンアルコキシ、アル  
キルチオまたはハロゲンアルキルチオを表わし、  
Xは酸素または硫黄を表わし、そして

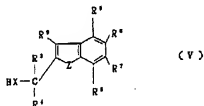
Zは式  $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$   
または $-S-$ の基を表わす、

の置換されたピリダジノン類を製造する方法であ  
て、

(a) 式 (I)



式中、X、 $R^1$ 及び $R^2$ は上記の意味を有する、  
の5-ヒドロキシまたは5-メルカプトピリダ  
ジノン類を適当ならば希釈剤の存在下及び適当  
ならば反応補助剤の存在下で、式 (II)



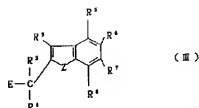
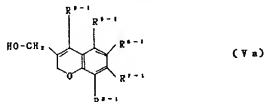
式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、  
X及びZは上記の意味を有する、

のアルキルアルコール類またはアルキルチオ  
ール類と反応させることを特徴とする方法。

3. 少なくとも1つの式 (I) の置換されたピ  
リダジノン類を含むことを特徴とする、殺虫剤。

4. 式 (I) の置換されたピリダジノン類を動物  
性有害生物及び/またはその生育地に作用させる  
ことを特徴とする、動物性有害生物の防除方法。

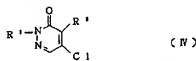
5. 式 (Va)



式中、Eは電子吸引性置換基を表わし、そして  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及びZは  
上記の意味を有する、

のアルキル化剤と反応させるか、または

(b) 式 (IV)



式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は上記の意味を有する、  
の5-クロロピリダジノン類を、適当ならば希釈  
剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下、  
で式 (V)

式中、 $R^{1-1}$ 、 $R^{2-1}$ 、 $R^{3-1}$ 、 $R^{4-1}$ 及び $R^{5-1}$   
は相互に独立して各々の場合に水素、ハロゲン  
例えば好ましくはフッ素、塩素または臭素；各  
々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且  
つ各々の場合に炭素原子1〜4個を有するアル  
キル、アルコキシまたはアルキルチオ例えば好  
ましくはメチル、エチル、n-、i-、s-も  
しくはヒープテル、メトキシエトキシまたはメ  
チルチオ；並びに各々の場合に直鎖状もしくは  
分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1  
〜4個及び各々の場合に同一もしくは相異なる  
ハロゲン原子1〜9個を有するハロゲンアルキ  
ル、ハロゲンアルコキシまたはハロゲンアルキ  
ルチオ例えば好ましくはトリフルオロメチル、  
トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシま  
たはトリフルオロメチルチオを表わすが；但し  
置換基はすべて同時には水素を表わさない、

のアルコール類。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な置換されたピリダジノン、その

複数の製造方法及びその有害生物防除剤 (pesticide) としての使用に関する。

ある種の置換されたピリダジノン例えば化合物 2-ヒープチル-4-クロロ-5-[2-[4-(3,3-ジメチルブチル)-2,6-ジクロロフェノキシ]-エチルチオ]-ピリダジノン(2H)-3-オン、化合物 2-ヒープチル-4-クロロ-5-(4-ヒープチル-フェニルメチルチオ)-3(2H)-ピリダジノンまたは化合物 2-ヒープチル-4-クロロ-5-[2-(4-メチル-2,6-ジクロロフェノキシ)-エチルチオ]-ピリダジノン(2H)-3-オンが有害生物(pest)に対する良好な活性、殊に良好な殺虫(insecticidal)、殺ダニ(acaricidal)、殺線虫(nematocidal)及び殺菌・殺カビ(fungicidal)活性を有することは公知である(例えばヨーロッパ特許第232,825号及び同第134,439号参照)。

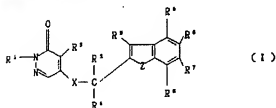
しかしながら、これら従来公知の化合物の効果の程度及び効果の期間は、殊にある生物に対して

Xは酸素または硫黄を置き、そして

Zは式  $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$  または  $-S-$  の基を置き、

の新鋭な置換されたピリダジノンが見出された。

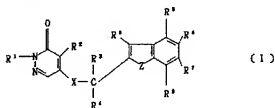
更に一般式(1)



式中、R<sup>1</sup>はアルキルまたはハロゲンアルキルを置き、随時置換されていてもよいシクロアルキルを置き、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを置き、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを置き、R<sup>2</sup>はハロゲンまたはアルキルを置き、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は相互に独立して各々水素またはアルキルを置き、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は相互に独立して各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲンアル

キル、または低い適用濃度で用いる場合にすべての適用分野で全く満足できるものとは限らない。

一般式(1)

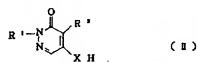


式中、R<sup>1</sup>はアルキルまたはハロゲンアルキルを置き、随時置換されていてもよいシクロアルキルを置き、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを置き、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを置き、R<sup>2</sup>はハロゲンまたはアルキルを置き、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は相互に独立して各々水素またはアルキルを置き、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は相互に独立して各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲンアルキル、アルコキシ、ハロゲンアルコキシ、アルキルチオまたはハロゲンアルキルチオを置き、Xは酸素または硫黄を置き、そして

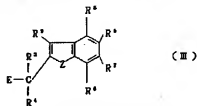
Zは式  $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$  または  $-S-$  の基を置き、

の新鋭な置換されたピリダジノンが、

(a) 式(II)



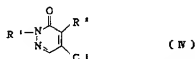
式中、X、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は上記の意味を有する、の5-ヒドロキシまたは5-メルカプトピリダジノンを適当ならば希釈剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下で式(III)



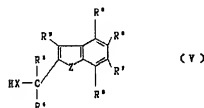
式中、Eは電子吸引性脱離基を置き、そして

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 及び $Z$ は上記の意味を有する、  
のアルキル化剤と反応させるか、または

(b) 式(IV)



式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は上記の意味を有する、  
の5-クロロピリダジンを適当ならば希釈剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下で式(V)



式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, X$ 及び $Z$ は上記の意味を有する、  
のアラルキルアルコールまたはアラルキルチオールと反応させる場合に得られることが見い出され

式(I)は本発明による置換されたピリダジンの一般的定義を与える。好適な式(I)の化合物は $R^1$ が炭素原子1〜8個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わすか、炭素原子1〜6個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲンアルキルを表わすか、或いは各々随時同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよく、各々の場合にシクロアルキル部分における適当な置換基には炭素原子1〜4個を有するアルキルまたはハロゲンがある炭素原子3〜7個を有するシクロアルキルまたはシクロアルキル部分に炭素原子3〜7個及び直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル部分に炭素原子1〜4個を有するシクロアルキルアルキルを表わす； $R^2$ が更にアリアル部分に炭素原子6〜10個及び直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル部分に炭素原子1〜4個を有し、且つ随時同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよく、その際に適当なアリアル置換基にはハロゲン、シアノ、ニトロ、各々の場合

た。

最後に、一般式(I)の新規な置換されたピリダジノンが有害生物に対する良好な活性、殊に良好な殺虫、殺ダニ及び殺卵(ovicidal)活性を有することが見い出された。

驚くべきことに、本発明による置換されたピリダジノンは化学的に類似のタイプの作用の化合物である従来公知の置換されたピリダジノン例えば化合物2-ヒブチル-4-クロロ-5-[2-[4-(3,3-ジメチルブチル)-2,6-ジクロロフェノキシ]-エチルチオ]-ピリダジノン(2H)-3-オン、化合物2-ヒブチル-4-クロロ-5-(4-ヒブチルフェニルメチルチオ)-3(2H)-ピリダジノンまたは化合物2-ヒブチル-4-クロロ-5-[2-(4-メチル-2,6-ジクロロフェノキシ)-エチルチオ]-ピリダジノン-3(2H)-オンよりかなり良好な、植物に損害を与え、そして温血動物に寄生する昆虫及びダニに対する殺虫活性を示し、そして加えて良好な殺卵作用を有する。

に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々の炭素原子1〜4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ、或いは各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1〜4個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1〜9個を有するハロゲンアルキル、ハロゲンアルコキシまたはハロゲンアルキルチオを表わし、 $R^2$ がフッ素、塩素、臭素またはヨウ素を表わすか、或いは炭素原子1〜4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わし、 $R^3$ 及び $R^4$ が相互に独立して各々水素を表わすか、或いは炭素原子1〜4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わし、 $R^5, R^6, R^7, R^8$ 及び $R^9$ が相互に独立して各々水素またはハロゲンを表わすか、各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1〜4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオを表わすか、或いは各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1〜4個を有し、且つ各々同一もしくは相異なるハロゲン原子を有するハロゲンアルキル、ハロゲンアルコキシまたはハロ



グノアルキルチオを被わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$ または $-S-$ の基を被わすものである。

殊に好適な式(1)の化合物はR<sup>1</sup>がメチル、エチル、n-もしくはi-プロピルまたはn-、i-、s-もしくはt-ブチルを被わすか、直鎖状もしくは分枝鎖状のペンチルを被わすか、直鎖状もしくは分枝鎖状のヘキシルを被わすか、炭素原子1~4個及びフッ素原子1~5個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のフルオロアルキルを被わすか、各々随時フッ素、塩素、メチル及び/またはエチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1~5置換されていてもよいシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロプロピルメチル、シクロプロピルエチル、シクロプロピルプロピルまたはシクロヘキシルメチルを被わすか、或いは随時同一もしくは相異なる置換基で1~3置換されていてもよく、その際に適当な置換基にはフッ素、塩素、臭素、シアノ、ニト

ブチル、i-アミル、t-アミル、ジフルオロ-*t*-ブチルまたはトリフルオロ-*t*-ブチルを被わすか、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを被わすか、各々随時フッ素、塩素及び/またはメチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1~5置換されていてもよいシクロプロピルメチルまたはシクロプロピルエチルを被わすか、或いは随時フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または2置換されていてもよいベンジルを被わし、R<sup>2</sup>が塩素、臭素、メチルまたはエチルを被わし、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が相互に独立して各々水素またはメチルを被わし、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>が相互に独立して各々水素、フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、トリフルオロメトキシ、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシまたはエトキ

シ、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、メトキシ、エトキシ、n-もしくはi-プロポキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオがあるベンジルを被わし、R<sup>1</sup>がフッ素、塩素、臭素、メチル、エチルまたはn-もしくはi-プロピルを被わし、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が相互に独立して各々水素、メチルまたはエチルを被わし、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>が相互に独立して各々水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシ、エトキシまたはメチルチオを被わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を被わすものである。

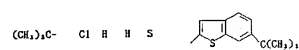
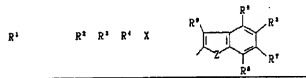
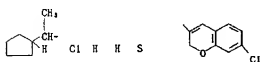
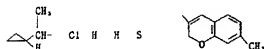
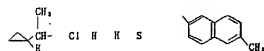
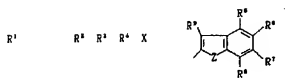
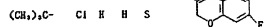
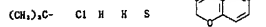
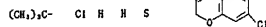
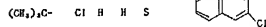
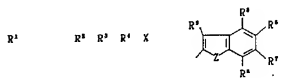
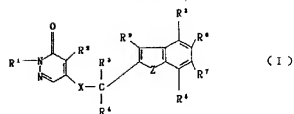
極めて殊に好適な式(1)の化合物はR<sup>1</sup>がメチル、エチル、i-プロピル、i-ブチル、t-

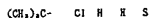
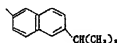
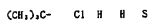
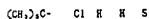
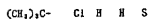
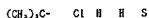
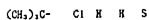
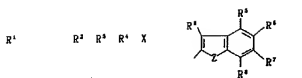
シを被わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を被わすものである。

殊に好適な式(1)の化合物はR<sup>1</sup>がメチル、エチル、i-プロピル、i-ブチル、t-ブチル、i-アミル、t-アミル、ジフルオロ-*t*-ブチルもしくはトリフルオロ-*t*-ブチル、またはシクロペンチルもしくはシクロヘキシル、または各々の場合に随時フッ素、塩素及び/またはメチルからの同一もしくは相異なる置換基で1~5置換されていてもよいシクロプロピルメチルもしくはシクロプロピルエチル、或いは随時フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオからの同一もしくは相異なる置換基で1または2置換されていてもよいベンジルを被わし、R<sup>2</sup>が塩素、臭素、メチルまたはエチルを被わし、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が相互に独立して各々の場合に水素またはメチルを被わし、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>

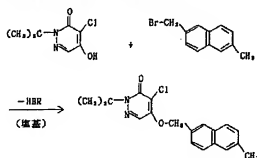
が相互に独立して各々の場合に水素、フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、n-もしくは1-、s-もしくはヒープチル、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシまたはエトキシを被わし、Xが酸素または硫黄を被わし、そしてZが式  $-CH_2-O-$  の基を被わすものである。

製造実施例に挙げられる化合物に加えて次の一般式 (I) の置換されたピリダジノンを個々に挙げ得る：

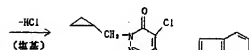
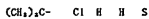
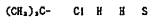
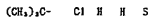
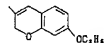
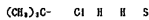
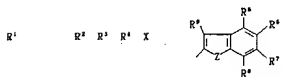
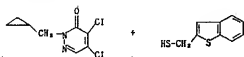




出発物質として例えば2-トールテル-4-クロロ-5-ヒドロキシピリダジソン-3-(2H)-オン及び2-プロモメチル-6-メチルナフタレンを用いる場合、本発明による工程(a)の反応の経路は次式により表わし得る:



出発物質として例えば2-シクロプロピルメチル-4,5-ジクロロピリダジソン-3-(2H)-オン及び2-メルカプトメチルチオフェンをを用いる場合、本発明による工程(b)は次式により表わし得る:



式(II)は本発明による工程(a)を行う際に出発物質として必要とされる5-ヒドロキシまたは5-メルカプトピリダジソンの一般的定義を与える。この式(II)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 及びXは好ましくはこれらの置換基に対して好適なものとして本発明による式(I)の物質に関連して既に挙げられた基を表わす。

式(II)の5-ヒドロキシ及び5-メルカプトピリダジソンは公知であるか、または公知の方法と同様に得ることができる〔例えばヨーロッパ特許第199,281号;同第183,212号;Chem. Pharm. Bull. 18, 147~156(1979);特願昭61/109,777号;ヘテロサイクルズ(Heterocycles) 26, 1~4(1987);Pestic. Sci. 9, 571~581(1978);Chem. Zvesti 30, 663~673(1978)またはC.A. 87:13

5236 r; CS146, 172, 1972年  
12月15日付け参照]。

式(Ⅲ)は本発明による工程(a)を行う際に  
出発物質として更に必要とされるアルキル化剤の  
一般の定式を与える。この式(Ⅲ)において、  
 $R^{1-1}$ ,  $R^{2-1}$ ,  $R^{3-1}$ ,  $R^{4-1}$ ,  $R^{5-1}$ ,  $R^{6-1}$ ,  $R^{7-1}$ 及びZは好  
ましくはこれらの置換基に対して好適なものとし  
て本発明による式(I)の物質の記載に関連して  
既に挙げられた基を表わす。

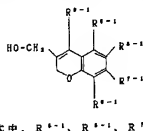
Eはアルキル化剤の場合に通常である脱離基を  
表わし、そして好ましくはハロゲン、殊に塩素、  
臭素またはヨウ素を表わすか、或いは各々の場合  
に随時置換されていてもよいアルキルスルホニル  
オキシ、アルコキシスルホニルオキシまたはアリ  
ールスルホニルオキシ例えば殊に、メタンスルホ  
ニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキ  
シ、メトキシスルホニルオキシ、エトキシスルホ  
ニルオキシまたはp-トルエンスルホニルオキシ  
を表わす。

式(Ⅲa)

ルオロメチルチオを表わすが、但し置換基は同  
時にすべて水素を表わすことはなく、そして  
Eはハロゲン例えば好ましくは塩素、臭素もし  
くはヨウ素、及び各々の場合に随時置換されて  
いてもよいアルキルスルホニル、アルコキシス  
ルホニルオキシまたはアリールスルホニルオキ  
シ例えば好ましくはメタンスルホニルオキシ、  
トリフルオロメタンスルホニルオキシ、メトキ  
シスルホニルオキシ、エトキシスルホニルオ  
キシもしくはp-トルエンスルホニルオキシを  
表わす。

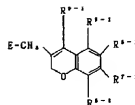
のアルキル化剤は従来開示されていない。

式(Ⅲa)のアルキル化剤は同様に、または  
一般的に公知の方法で式(Va)



(Va)

式中、 $R^{1-1}$ ,  $R^{2-1}$ ,  $R^{3-1}$ ,  $R^{4-1}$ 及び $R^{5-1}$



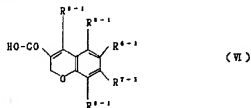
(Ⅲa)

式中、 $R^{1-1}$ ,  $R^{2-1}$ ,  $R^{3-1}$ ,  $R^{4-1}$ 及び $R^{5-1}$   
は相互に独立して各々の場合に水素、ハロゲン  
例えば好ましくはフッ素、塩素または臭素、各  
々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且  
つ各々の場合に炭素原子1~4個を有するアル  
キル、アルコキシまたはアルキルチオ例えば好  
ましくはメチル、エチル、n-, i-, s-も  
しくはn-ブチル、メトキシ、エトキシまたは  
メチルチオ、及び各々の場合に直鎖状もしくは  
分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1  
~4個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子  
1~9個を有するハロゲンアルキル、ハロゲン  
アルコキシまたはハロゲンアルキルチオ、例え  
ば好ましくはトリフルオロメチル、トリフルオ  
ロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフ

は相互に独立して各々の場合に水素、ハロゲン  
例えば好ましくはフッ素、塩素または臭素、各  
々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且  
つ各々の場合に炭素原子1~4個を有するアル  
キル、アルコキシまたはアルキルチオ例えば好  
ましくはメチル、エチル、n-, i-, s-も  
しくはn-ブチル、メトキシエトキシまたはメ  
チルチオ、並びに各々の場合に直鎖状もしくは  
分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1  
~4個及び各々の場合に同一もしくは相異なる  
ハロゲン原子1~9個を有するハロゲンアルキ  
ル、ハロゲンアルコキシまたはハロゲンアルキ  
ルチオ例えば好ましくはトリフルオロメチル、  
トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシま  
たはトリフルオロメチルチオを表わすが、但し  
置換基はすべて同時には水素を表わさない、  
に対応するアルコールを適当なハロゲン化または  
スルホニル化剤と反応させることにより得られる  
(製造実施例も参照)。

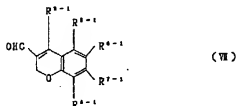
また式(Va)のアルコールは従来開示されて

いない。またこれらのものは一般的に公知の方法と同様に対応する式 (VI)



式中、 $R^{3-1}$ 、 $R^{4-1}$ 、 $R^{5-1}$ 、 $R^{6-1}$ 及び $R^{7-1}$ は上記の意味を有する、

の2 (H) - クロメン - 3 - カルボン酸、または対応する式 (VII)



式中、 $R^{3-1}$ 、 $R^{4-1}$ 、 $R^{5-1}$ 、 $R^{6-1}$ 及び $R^{7-1}$ は上記の意味を有する、

の2 (H) - クロメン - 3 - カルボアルデヒドを好ましくは水素化ホウ素ナトリウムまたは水素化

式 (III) のアルキル化剤は一般的に公知の化合物であるか、または一般的に公知の有機化学の方法と同様に得ることができる [例えば米国特許第4, 282, 227号; ドイツ国特許出願公開第2, 508, 335号; ヨーロッパ特許第221, 677号; Eur. J. Med. Chem. 22, 539~544 (1987); 米国特許第3, 790, 600号; ドイツ国特許出願公開第2, 317, 106号; J. Org. Chem. 53, 3634~3637 (1988) 参照]。

式 (IV) は本発明による工程 (b) を行う際に出発物質として必要とされる5-クロロビリジジノンの一般的定義を与える。この式 (IV) において、 $R^1$ 及び $R^2$ は好ましくはこれらの置換基に対して好適なものとして本発明による式 (I) の物質の記載に関連して既に挙げられた基を表わす。

式 (IV) の5-クロロビリジジノンは公知であるか、または公知の方法と同様に得ることができる [例えばヨーロッパ特許第169, 375号; Chem. Zvesti 38, 239~246 (19

リチウムアルミニウムを用いて還元することにより得られる (製造実施例も参照)。式 (VI) の2 (H) - クロメン - 3 - カルボン酸及び式 (VII) の2 (H) - クロメン - 3 - カルボアルデヒドは公知であるか [例えば J. Org. Chem. 39, 2425 (1974) 参照]、または同様の方法で製造し得る。

84) または CA 101; 110848u; 英国特許第2, 095, 669号; シンセシス (Synthesis) 1981, 631~633 参照]。

式 (V) は本発明による工程 (b) を行う際に出発物質として更に必要とされるアラルキルアルコール及びアラルキルチオールの一般的定義を与える。この式 (V) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $X$ 及び $Z$ は好ましくはこれらの置換基に対して好適なものとして本発明による式 (I) の物質の記載に関連して既に挙げられた基を表わす。

式 (V) のアラルキルアルコール及びアラルキルチオールは一般的に公知の化合物であるか、または一般的に公知の有機化学の方法と同様に得ることができる [例えばドイツ国特許出願公開第2, 317, 106号; 米国特許第3, 790, 600号; J. Am. Chem. Soc. 106, 1779~1789 (1984); シンセシス 1987, 647~648; 特開昭62/87, 529号; Eur. J. Med. Chem. 22, 539~54

4 (1987); J. Heterocycl. Chem., 23, 1211~1214 (1986); J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1972, 787~792 参照]。

本発明による工程(a)及び(b)を行う際に適する希釈剤は不活性有機溶媒である。これらの中には殊に脂肪族、環状脂肪族または芳香族の、随時ハロゲン化されていてもよい炭化水素例えばベンゼン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、石油エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルムまたは四塩化炭素、エーテル例えばジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランまたはエチレングリコールジメチルエーテルもしくはエチレングリコールジエチルエーテル、ケトン例えばアセトンまたはブタン、ニトリル例えばアセトニトリルまたはプロピオニトリル、アミド例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルピロリドンまたはヘキサメチルリン酸トリアミド、エステル例えば

基である。アルカリ金属の水素化物、水酸化物、アミド、アルコラート、炭酸塩または炭酸水素塩例えば水素化ナトリウム、アミドナトリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムヒプロラート、炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウム、及びまた第三級アミン例えばトリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、N,N-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロオクタン(DABCO)、ジアザビシクロノネン(DBN)またはジアザビシクロウンデセン(DBU)を好適に用いる。

本発明による工程(a)及び(b)を行う場合、反応温度は実質的な範囲内で変え得る。一般に、本法は0乃至150℃間の温度、好ましくは20乃至120℃間の温度で行う。

本発明による工程(a)を行う際に、式(Ⅱ)の5-ヒドロキシ-または5-メルカプトビリダジノ1モル当り1.0~5.0モル、好ましくは1.0~3.0モルの式(Ⅲ)のアラルキル化剤及び

酢酸エチル、或いはスルホキシド例えばジメチルスルホキシドが含まれる。

適当ならばまた、本発明による工程(a)及び(b)は適当ならば相間移動触媒の存在下で2相系例えば水/トルエンまたは水/ジクロロメタンにおいて行い得る。挙げ得るかかる触媒の例にはヨウ化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、臭化トリブチル-メチルホスホニウム、塩化トリメチル- $C_{11}/C_{18}$ -アルキルアンモニウム、メチル硫酸ジベンジル-ジメチル-アンモニウム、塩化ジメチル- $C_{18}/C_{18}$ -アルキル-ベンジルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、15-クラウン-5、18-クラウン-6、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウムまたはトリス-[2-(2-メトキシエトキシ)-エチル]-アミンがある。

本発明による工程(a)及び(b)は好ましくは適当な反応補助剤の存在下で行う。適当な反応補助剤は通常使用し得るすべての無機及び有機塩

適当ならば1.0~5.0モル、好ましくは1.0~3.0モルの反応補助剤を一般に用いる。

反応を行い、反応生成物を処理し、そして一般に通常の方法で単離する(製造実施例も参照)。

本発明による工程(b)を行う際に、式(Ⅳ)の5-クロロビリダジノ1モル当り1.0~5.0モル、好ましくは1.0~3.0モルの式(Ⅴ)のアラルキルアルコールまたはアラルキルチオール及び適当ならば1.0~5.0モル、好ましくは1.0~3.0モルの反応補助剤を一般に用いる。

反応を行い、反応生成物を処理し、そして一般に通常の方法で単離する。

活性化合物は植物によりよく耐えられ、温血動物に対する好ましい水準の毒性を有しそして農薬、林業、貯蔵製品及び材料の保護において、そして衛生分野において遭遇する動物性有害生物、好ましくは節足動物及び蜂虫並びに特に昆虫、ダニ(arachnids)の防除(combating)用に使用できる。それらは通常の感感性の及び抵抗性の種及び全ての又はある成長段階に対して活性である。

上記した有害生物には、次のものが包含される:

等脚目(Isopoda)のもの、例えばオニスカス・アセルス(*Oniscus asellus*)、オカダンゴムシ(*Armadillidium vulgare*)、及びボリセリオ・スカバー(*Porcellio scaber*)、倍脚綱(Diplopoda)のもの、例えば、プラニウス・グツトラガス(*B. lanulus guttulatus*);

チロボダ目(Chilopoda)のもの、例えば、ゲオフィルス・カルポファダス(*Geophilus carpophagus*)及びスカチゲラ(*Scutigera* spp.)、シムフィタ目(Symphyla)のもの、例えばスカチゲラ・イマキユラタ(*Scutigera immaculata*)、シミ目(Thysanura)のもの、例えばレブシマ・サツカリナ(*Leptisma saccharina*)、トビムシ目(Coleoptera)のもの、例えばオニチウス・アルマツス(*Onychiurus asellatus*)、直翅目(Orthoptera)のもの、例えばブラツク・オリエンタリス(*B. orientalis*)、ワモンゴキブリ(*Periplaneta americana*)、ロイコファエ・マデラエ(*Leucophaea maderae*)、チャバネ・ゴキブリ(*B. lat-*

及びネギアザミウマ(*Thrips tabaci*)。半翅目(Heteroptera)のもの、例えばチャイロカメムシ(*Eurygaster* spp.)、ジズデルクス・インテルメジウス(*Dysdercus intermedius*)、ピエスマ・クワドラタ(*Piesma quadrata*)、ナンキンムシ(*Cimex lectularius*)、ロドニウス・プロリクス(*Rhodnius prolixus*)及びトリアトマ(*T. latoma* spp.)。同翅目(Hemiptera)のもの、例えばアレウロデス・ブラシカエ(*A. leuroides brassicae*)、ワタコナジラミ(*Eumecurus tabaci*)、トリアレウロデス・バボラリオルム(*T. leuroides vaporariorum*)、ワタアブラムシ(*Aphis gossypii*)、ダイコンアブラムシ(*Brassicorhynchus brassicae*)、クリプトミズス・リビス(*Cryptomyzus ribis*)、ドラリス・ファバエ(*Doralis fabae*)、ドラリス・ポミ(*Doralis pomi*)、リンゴワタムシ(*Eriosoma lanigerum*)、モモコアキアブラムシ(*Hyalopterus arundinis*)、ムギヒゲナガアブラムシ(*Macrosiphum avenae*)、コブアブラムシ種(*Myzus* spp.)、ホツブイアブラムシ

(*ella germanica*)、アチータ・ドメスティクス(*Acheta domestica*)、ケラ(*Gryllotalpa* spp.)、トノサマバツタ(*Locusta migratoria migratorioides*)、メラノプルス・ジフエレンチアリス(*Melanoplus differentialis*)及びシストセルカ・グレガリア(*Schistocerca gregaria*)、ハサミムシ目(Dermoptera)のもの、例えばホルファイキュラ・アウリクラリア(*Forficula auricularia*)、シロアリ目(Isoptera)のもの、例えばレチキユリテルメス(*Reticulitermes* spp.)、シラミ目(Anoplura)のもの、例えばフィロクセラ・バスタリクス(*Phylloxera vastatrix*)、ペンフィグス(*Pemphigus* spp.)、及びヒトジラミ(*Pediculus humanus corporis*)、ケモノジラミ(*Haemaphysalis* spp.)及びケモノホジラミ種(*Linognathus* spp.)、ハジラミ目(Mallophaga)のもの、例えばケモノハジラミ(*Trichodectes* spp.)及びダマリアネア(*Damelinea* spp.)、アザミウマ目(Thysanoptera)のもの、例えばクリバネアザミウマ(*Hemiothrips femoralis*)

(*Phorodonhumuli*)、ムギクビレアブラムシ(*Rhopalosiphum padi*)、ヒメコバイ(*Empoasca* spp.)、ユースセリス・ビロバツス(*Euscelis bilobatus*)、ツマグロコバイ(*Nephotettix sticticeps*)、ミズキカキガイラムシ(*Leocanthus corni*)、オリブカキガイラムシ(*Saissetia oleae*)、ヒメトビウナカ(*Laodelphax striatellus*)、トビウナカ(*Nilaparvata lugens*)、アカマルカイラムシ(*Anthonomus aurantii*)、シロマルカイラムシ(*Aspidiotus hederae*)、アシユードコフカス(*Pseudococcus* spp.)及びギラミ(*Psylla* spp.)。鱗翅目(Lepidoptera)のもの、例えばワタカミキリムシ(*Pectinophora gossypiella*)、ブバルス・ビニアリウス(*Bupalus piniarius*)、ケイマトビヤ・ブルマタ(*Chelmatobia brunata*)、リンコレチス・ブランカルデラ(*Lithocolletis blancardella*)、ヒボノミウタ・パデラ(*Hyponomeuta padella*)、コナガ(*Putella maculipennis*)、ウメケムシ(*Malacosoma neustria*)、クワノキンケムシ(*Euprostis*

chrysorrhoea), マイマイガ (*Lysantria* spp.), ブツカラトリツクス・スルベリエラ (*Bucculatrix thurberiella*), ミカンハモグリガ (*Phyllosticta citrella*), ヤガ (*Agrotis* spp.), ユークツア (*Euxoa* spp.), フェルチア (*Feltia* spp.), エアリアス・インスラナ (*Earias insulana*), ヘリオチス (*Heliothis* spp.), ヒロイチモジヨトウ (*Laphygma exigua*), ヨトウムシ (*Manestra brassicae*), パノリス・フラメア (*Panolis flammea*), ハスモンヨトウ (*Prodenia litura*), シロナヨトウ (*Spodoptera* spp.), トリコブルシア・ニ (*Trichoplusia ni*), カルボカプサ・ポモネラ (*Carpocapsa pomonella*), アオムシ (*Pieris* spp.), ニカメイチユウ (*Chilo* spp.), アウノメイガ (*Pyrausta nubilalis*), スジコナマダラメイガ (*Ephestia kuehniella*), ハチミツガ (*Galleria mellonella*), テイネオラ・ベシリエラ (*Tineola bisselliella*), テイネア・ペリオネラ (*Tinea pellionella*), ホフマノイラ・プシユードスグレテラ (*Hofmann*

spp.), ノコギリヒラタムシ (*Oryzaephilus surinamensis*), ハナゾウムシ (*Anthonomus* spp.), コクゾウムシ (*Sitophilus* spp.), オチオリンクス・スルカツス (*Oltirrhynchus sulcatus*), バシヨウゾウムシ (*Cosmopolites sordidus*), シュートリンクス・アシミリス (*Ceuthorrhynchus assimilis*), ヒペラ・ポステカ (*Hypera postica*), カツオブシムシ (*Dermostes* spp.), トロゴデルマ (*Trogoderma* spp.), アントレスス (*Attagenus* spp.), ヒラタキクイムシ (*Lycius* spp.), メリグテス・アエネウス (*Meligethes aeneus*), ヒヨウホンムシ (*Plinus* spp.), ニプツス・ホロレウカス (*Niptus hololeucus*), セマルヒヨウホンムシ (*Gibbium psyllioides*), コクサストモドキ (*Tribolium* spp.), チャイロコメノゴミムシ (*Tenebrio molitor*), コメツキムシ (*Agriotes* spp.), コノデルス (*Conoderus* spp.), メロロンサ・メロロンサ (*Melolontha melolontha*), アムファイロン・ソルスチチアリス (*Aphidius*

*pseudospretella*), カコエシア・ボダナ (*Cacoecia podana*), カブア・レチクラナ (*Capua reticulana*), クリストネウラ・フミファエラナ (*Choristoneura fumiferana*), クリシア・アンビグエラ (*Clypea ambiguella*), チャハマキ (*Homona magnanima*), 及びトルトリクス・ビリダナ (*Tortrix viridana*). 鞘翅目 (*Coleoptera*) のもの、例えばアノビウム・ブンクタツム (*Anobius punctatum*), コナナガシクイムシ (*Rhizopertha dominica*), ブルキグウス, オブテクトス (*Bruchidius obtectus*), イングンマメゾウムシ (*Acanthoscelides obtectus*), ヒロトルベス・バジユルス (*Hydrotripes bajulus*), アゲラスチカ・アルニ (*Agalastica alni*), レプチノタルサ・デセムリネア (*Leptinotarsa decemlineata*), フェドン・コクレアリア (*Phaedon cochleariae*), ジアプロチカ (*Diabrotica* spp.), プシリオデス・クリソセファラ (*Psylliodes chrysocephala*), ニジユウヤホシテントウ (*Epilachna varivestis*), アトマリア (*Atozaria*

*mellon solstitialis*) 及びコテリトラ・ゼアラ (*Cotelytra zealandica*). 膜翅目 (*Hymenoptera*) のもの、例えばマツハバチ (*Diprion* spp.), ホプロカムバ (*Hoplocampa* spp.), ラシウス (*Lasius* spp.), イエヒメアリ (*Monomorium pharaonis*) 及びスズメバチ (*Vespa* spp.). 双翅目 (*Diptera*) のもの、例えばヤブカ (*Aedes* spp.), ハマダラカ (*Anopheles* spp.), イエカ (*Culex* spp.), キヨロシヨウジヨウバ (*Drosophila melanogaster*), イエバエ (*Musca* spp.), ヒメイエバエ (*Fannia* spp.), クロバエ・エリスロセファラ (*Calliphora erythrocephala*), キンバエ (*Lucilia* spp.), オビキンバエ (*Chrysomya* spp.), クチレブラ (*Cuterebra* spp.), ウマバエ (*Gastrophilus* spp.), ヒツボボスカ (*Hyppobosca* spp.), サシバエ (*Stomoxys* spp.), ヒツジバエ (*Oestrus* spp.), ウシバエ (*Hypoderma* spp.), アブ (*Tabanus* spp.), タニア (*Tannia* spp.), ケバエ (*Bibio hortulanus*), オスシネラ・フリト (*Oscinella*



a frit)、クロキンバエ(Phorbia spp.)、アカザモグリハナバエ(Pegomya hyoscyami)、セウチチス・キャピタータ(Ceratitis capitata)、ミバエオレアエ(Dacus oleae)及びガガンボ・バルドーサ(Tipula paludosa)。ノミ目(Siphonaptera)のもの、例えばケオプスネズミノミ(Xenopsylla cheopis)及びナガノミ(Ceratopullus spp.)。蜘蛛綱(Arachnida)のもの、例えばスコルピオ・マウルス(Scorpio maurus)及びラトロデクサ・マクタンズ(Latrodectus mactans)。

ダニ目(Acarina)のもの、例えばアシブトコナダニ(Acarus siro)、ヒメダニ(Argas spp.)、カズキダニ(Ornithodore spp.)、ワタモ(Dermanyssus gallinae)、エリオフィエス・リビス(Eriophyes ribis)、ミカンサビダニ(Phyllocoptruta oleivora)、オウシマダニ(Boophilus spp.)、コイタマダニ(Rhipicephalus spp.)、アンブリオマ(Amblyomma spp.)、イボマダニ(Hyalomma spp.)、マダニ(Ixodes spp.)、キヌウセンヒゼンダニ(Parasitellus spp.)、シ

(Phaedon cochleariae)の幼虫、キャベツ毛虫(Plutella xylostella)の幼虫、ツマグロヨコバエ(Nephrotettix oleraceae)の幼虫、コツトン・ボール・ワーム(Heliothis armigera)の幼虫またはフル・アーミー・ワーム(Spodoptera frugiperda)の幼虫を防除し、植物に損害を与えるダニ例えばナミハダニ(Tetranychus urticae)を防除する際に、並びに例えばコツトン・ボール・ワーム(Heliothis armigera)の卵に対する殺卵剤として共に良好に使用し得る。加えてまた、新規な活性化合物は例えばメディタレーニアン・フルート・フライ(Ceratitis capitata)の場合に良好な発育阻害を示す。

加えてまた、これらのものは吸血動物において寄生虫として生存する有害生物例えばヒツジクシバエ(Lucilia cuprina)の幼虫、キャトル・ナツクス(Boophilus microplus)またはシープ・マンゲ・マイツ(Parasitellus ovis)を防除する際に共に良好に使用し得る。

適当な施用割合において、本発明による活性化

合物ヒゼンダニ(Chloriopsisspp.)、ヒゼンダニ(Sarcoptes spp.)、ホコリダニ(Tarsonemus spp.)、クローバダニ(Bryobia praetiosa)、ミカンリンゴハダニ(Panonychus spp.)及びナミハダニ(Tetranychus spp.)。

本発明による活性化合物は植物、畜生及び貯蔵生成物の有害生物に対するばかりでなく、家畜の医薬品分野において動物寄生虫(外部寄生虫及び内部寄生虫)例えばツク(lick)、マダニ(Ixodidae argasidae)、スカブ・マイト(scab mite)、トロンビダニ(tronbidae)、ハエ(例し、そして駆逐)、寄生ハエの幼虫、シラミ、ケジラミ、トリシラミ及びノミに対しても活性がある。

これらのものは普通に感受性であり、そして耐性の種及び株に対し、並びに外部寄生虫のすべての寄生及び非寄生の発育段階に対して活性がある。

本発明による活性化合物は強い殺虫、殺ダニ及び殺卵活性に特徴がある。これらのものは植物に損害を与える昆虫例えばコブアブラムシ(Myzus persicae)、ホースラディッシュ・ビートル

虫は例えば豚にイネにおけるいもち病(Pyricularia oryzae)に対しても良好な殺菌・殺カビ作用を示す。

活性化合物は普通の組成物例えば、溶液、乳液、懸濁剤、粉末、粉剤、包膜剤、散布剤、顆粒、エアロゾル、活性化合物を含ませた天然及び合成物質、種子用の重合物質中の極く細かいカプセル及びコーティング組成物、燃焼装置に用いる組成物、例えばくん蒸カートリッジ、くん蒸カン及びくん蒸コイル等、並びにULV冷ミスト及び僅ミスト組成物に変えることができる。

これらの組成物は公知の方法において、例えば活性化合物を伸張剤、即ち液体溶媒及び/または固体の担体と同時表面活性剤、即ち乳化剤及び/または分散剤及び/または発泡剤と混合して製造される。また伸張剤として水を用いる場合、例えば補助溶媒として有機溶媒を用いることもできる。液体溶媒として、主に、芳香族炭化水素例えばキシレン、トルエンもしくはアルキルナフタレン、塩素化された芳香族もしくは塩素化された脂肪族

炭化水素例えばクロロベンゼン、クロロエチレンもしくは塩化メチレン、脂肪族炭化水素例えばシクロヘキサン、またはパラフィン例えば鉱油留分、鉱油及び植物油、アルコール例えばブタノールもしくはグリコール並びにそのエーテル及びエステル、ケトン例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンもしくはシクロヘキサノン、強い有機性溶媒例えば、ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシド並びに水が通している；液化した気体の伸張剤または組体とは、常温及び常圧では気体である液体を意味し、例えばハロゲン化された炭化水素並びにブタン、プロパン、窒素および二酸化炭素の如きエアロゾル噴射剤である；固体の組体として、粉碎した天然鉱物、例えばカオリン、クレイ、タルク、チヨーク、石英、アタパルジャイト、モントモリロナイト、またはケイソウ土並びに粉碎した合成鉱物例えば高度に分散性ケイ酸、アルミナおよびシリケートが通している；粒剤に対する固体の組体として、粉碎し且つ分別した天然岩、例えば方解石、大理石、

タン及びプルシアンブルー並びに有機染料例えばアリザリン染料、アゾ染料及び金属フクロシアニン染料、および微量の栄養剤例えば鉄、マンガ、ホウ素、銅、コバルト、モリブデン及び亜鉛の塩を用いることができる。

調製物は一般に活性化化合物0.1乃至95重量％間、好ましくは0.5乃至90重量％間を含有する。

本発明による活性化化合物は、それらの商業的に入手可能なタイプの配合剤中及びこれらの配合剤から製造された使用形態中で、他の活性化化合物、例えば殺虫剤(insecticide)、誘引剤(attractants)、滅菌剤(sterilizing)、殺ダニ剤(acaricide)、殺線虫剤(nematicide)、殺菌・殺カビ剤(fungicide)、生長調節剤(growth-regulating)物質または除草剤(herbicide)との混合物として存在することもできる。殺虫剤には例えばりん酸塩、カルバミン酸塩、カルボン酸塩、塩素化された炭化水素、フェニル尿素及び微生物により製造された物質が含まれる。

軽石、海泡石及び白雲石並びに無機及び有機のひきわり合成顆粒及び有機物質の顆粒例えばおがくず、やしらがら、トウモロコシ糠粒及びタバコの茎が通している；乳化剤及び／または発泡剤として非イオン性及び陰イオン性乳化剤例えばポリオキシエチレン-脂肪族エステル、ポリオキシエチレン脂肪族アルコールエーテル例えばアルキルアリールポリグリコールエーテル、アルキルスルホネート、アルキルスルファート、アールスルホネート並びにアルブミン加水分解生成物が通っている；分散剤として、例えばリグニンスルファイト溶液及びメチルセルロースが通している。

接着剤例えばカルボキシメチルセルロース並びに粉状、粒状またはラテックス状の天然及び合成重合体例えばアラビアゴム、ポリビニルアルコール及びポリビニルアセテート並びに天然リン脂質例えばセファリン及びレシチン、及び合成リン脂質を組成物に用いることができる。更に添加物は鉱油及び植物油であることができる。

着色剤例えば無機顔料、例えば酸化鉄、酸化チ

本発明による活性化化合物はさらにそれらの商業的に入手可能な配合剤中及びこれらの配合剤から製造された使用形態中で、相乗剤との混合物として存在することもできる。相乗剤とは加えられる相乗剤自身は活性である必要はないが、活性化化合物の化合物を増加させる化合物である。

商業的に入手可能なタイプの配合剤から製造された使用形態の活性化化合物含量は広範囲にわたって変化させることができる。使用形態の活性化化合物含量は0.00000001~95重量％の、好ましくは0.0001乃至1重量％間の活性化化合物である。

活性化化合物は特定の使用形態に適する通常の方法で使用できる。

健康に有害な有害生物及び貯蔵品の有害生物に対して使用するときには、活性化化合物は木材及び土壌上に優れた残存活性を有し、並びに石灰処理した物質上でのアルカリに対する良好な安定性を有することに特色がある。

また本発明により使用し得る活性化化合物は動物

飼育及び牧牛の分野において昆虫、マイト、ナツク等を防除する際に適しており；有害生物を防除することにより良好な結果例えば高いミルクの生産性、多大の重量、より魅力ある動物の皮、長い寿命等を達成し得る。

本活性化合物は本発明によりこの分野において公知の方法で、例えば外部施用により例えば浸漬、噴霧、注入（pouring-on）、スポット添加（spotting-on）及び粉剤散布（dusting）の形態で、並びに経腸的施用により、例えば注射の形態で、及び更に餌料を通しての方法により施用する。加えてまた、成形製品（カラー、イヤークラップ）としての施用及びいかなる環境処理の形態での施用が可能である。

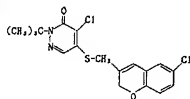
本発明による化合物の生物学的効果は下の実施例を参照に説明する。

#### 製造実施例

##### 実施例 1

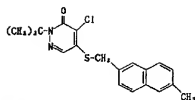
融点 107℃ の 2-ヒューブチル-4-クロロ-5-[(6-メチル-2-ナフチル)-メチルチオ]-3(2H)-ピリダジノン 8.6g（理論値の 77%）が得られた。

##### 実施例 2



##### （工程 a）

6-クロロ-3-クロロメチル-2(H)-クロメン 9.2g を少々冷却しながらジメチルホルムアミド 50ml 中の 2-ヒューブチル-4-クロロ-5-メルカプト-3-ピリダジノン（2H）-オン 6.6g（0.033モル）及び炭酸カリウム 7.3g（0.053モル）の溶液に加え、そして混合物を室温で 16 時間攪拌した。処理のために混合物を水 250ml で希釈し、各時ジクロロメタン 80ml で 2 回抽出し、一掃にした有機相を硫

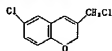


##### （工程 a）

2-ブロモメチル-6-メチルナフタレン【例えば Tetrahydron 34, 769~777（1978）参照】9.45g をジメチルホルムアミド 50ml 中の 2-ヒューブチル-4-クロロ-5-メルカプト-3-ピリダジノン（2H）-オン（例えば特開昭 61/109,777 号参照）8g（0.033モル）及び炭酸カリウム 6.9g（0.053モル）に加え、そして混合物を室温で 16 時間攪拌した。処理のために、混合物を水 250ml で希釈し、各時ジクロロメタン 80ml で 2 回抽出し、一掃にした有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、真空中で蒸発し、そして残渣をシリカゲル上でのクロマトグラフィー（ジクロロメタン）により精製した。

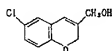
酸ナトリウム上で乾燥し、真空中で蒸発させ、そして残渣をシリカゲル上のクロマトグラフィーにより（ジクロロメタン）精製した。融点 82℃ の 2-ヒューブチル-4-クロロ-5-[(6-メチル-2(H)-クロメン-3-イル)-メチルチオ]-3(2H)-ピリダジノン 8.2g（理論値の 68%）が得られた。

##### 出発生成物の製造



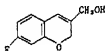
塩化チオニル 8.5g（0.07モル）を塩化メチレン 50ml 中の 3-ヒドロキシメチル-6-クロロ-2(H)-クロメン 9.8g（0.045モル）の溶液に滴下しながら加え、そして混合物を還流下で 16 時間加熱した。冷却後、反応混合物を水 100ml 中に注ぎ、有機相を分別し、水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして蒸発させた。3-クロロメチル-6-クロロ-2(H)-クロメン 9.2g（理論値の 95%）が

得られた。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm): 4.15 (s, 2H), 4.83 (s, 2H), 6.4 (s, 1H)。



水酸化リチウムアルミニウム 2.7 g (0.071 モル) をテトラヒドロフラン 150 ml 中の 8-クロロ-2 (H)-クロメン-3-カルボン酸 20 g (0.095 モル) の溶液に一部ずつ加え、次に混合物を室温で 16 時間攪拌した。加水分解のために、酢酸エチル 8 ml 及び水 3 ml の混合物を水で冷却しながら加え、次に濾過できる灰色の沈殿が生じるまで 5% 水酸化ナトリウム溶液を加え、このものを濾別した。濾液を蒸発させ、残渣をエーテル/水中に取り入れ、有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、そして蒸発して 3-ヒドロキシメチル-6-クロロ-2 (H)-クロメン 8.8 g (理論値の 47%) を得た。質量スペクトル: (m/z) = 196/198 (30%/10%)、

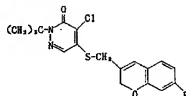
8-クロロ-2 (H)-クロメンが得られた。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm): 4.15 (s, 2H); 4.85 (s, 2H), 6.45 (s, 1H)。



水酸化ホウ素ナトリウム 27.1 g (0.71 モル) を水で冷却しながらメタノール 250 ml 中の 7-フルオロ-2 (H)-クロメン-3-カルボアルデヒド 36 g (0.2 モル) の溶液に 10 ~ 20 °C で一部ずつ加え、そして混合物を室温で 16 時間攪拌した。反応混合物を 2N HCl で pH 7 ~ 8 に調整し、そして蒸発させた。残渣を塩化メチレン中に取り入れ、水で洗浄し、有機相を乾燥し、そして蒸発させた。3-ヒドロキシメチル-7-フルオロ-2 (H)-クロメン 21 g (理論値の 58%) が得られた。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm): 4.18 (s, 2H); 4.8 (s, 2H), 1.85 (broad, 1H)。

165/167 (100%/30%)。

#### 実施例 3

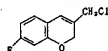


#### (工程 a)

実施例 2 に従って 2-tert-ブチル-4-クロロ-5-[(7-フルオロ-2 (H)-クロメン-3-イル)メチルチオ]-3 (2H)-ビリダジノンが得られた。

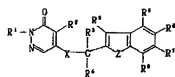
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 4.81 (s, 2H), 3.25 (s, 2H), 6.49 (s, 1H); 7.65 (s, 1H)。

#### 出発生成物の製造



実施例 2 に従って 3-クロロメチル-7-フル

対応する方法及び一般的製造方法に従って次の一般のビリダジノンまたは一般式 (I) の置換されたビリダジノンが得られた。

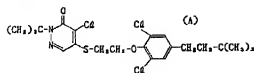


(1)

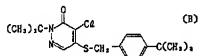
実施例 No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	物理的 特性
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	H	S	融点 162℃
5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	H	H	S	融点 127℃
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	H	H	S	融点 164℃
7	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	H	H	S	融点 159℃
8	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	H	H	S	融点 134℃
9	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	H	H	S	融点 103-104℃
10	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	H	H	S	融点 87-88℃
11	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	H	H	S	融点 169℃
12	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	H	H	S	融点 210-211℃
13	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	H	H	S	融点 154℃
14	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	H	H	S	融点 64-65℃
15	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	H	H	S	融点 167℃
16	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	C <sub>6</sub>	H	H	S	融点 102℃

## 使用例

次の使用例において、比較物質として下記の化合物を用いた：



2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-[2-(4-メチル-2,6-ジクロロフェノキシ)-エチルチオ]-3-ピリダジノン(ヨーロッパ特許第232,825号から公知)



2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-(4-*t*-ブチルフェニルメチルチオ)-3(2H)-ピリダジノン(ヨーロッパ特許第134,439号から公知)

しようとする活性化合物調剤中に1分間浸した。プラスチックビーカーに移しそして無菌調剤室中に貯蔵した後、死滅の濃度を測定した。

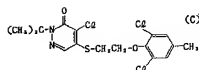
この試験において、例えば製造実施例の化合物1は従来ものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第A表に示す。

第A表

ブーフリス・ミクロプルス(*Boophilus microplus*)OP-耐性ビアラ(*Biarra*)株

活性化合物	活性化合物 濃度(ppm=1%)	死滅作用 %
$(CH_3)_2C=N-C(=O)-C_6H_4-S-CH_2-CH_2-O-C_6H_4-CH_2-CH_2-C(CH_3)_3 \quad (A)$	1000	0
$(CH_3)_2C=N-C(=O)-C_6H_4-S-CH_2-CH_2-C_6H_4-C(CH_3)_3 \quad (B)$	1000	100



2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-[2-(4-メチル-2,6-ジクロロフェノキシ)-エチルチオ]-3(2H)-ピリダジノン(ヨーロッパ特許第232,825号から公知)

## 実施例A

*Boophilus microplus*抵抗性を用いる試験/*Biarra*株、OP-耐性

溶媒：35重量部のエチレングリコールモノメチルエーテル

35重量部のノニルフェノールポリグリコールエーテル

活性化合物の適当な処方物を調製するために、35重量部の活性化合物を7重量部の上記の溶媒混合物と混合し、このようにして得られた濃厚液を水で希釈して希望する濃度にした。

10匹の*Boophilus microplus* 抵抗性を試験

## 実施例B

ヒツジウジバエ(*Lucilia cupéina*) 耐性幼虫を用いる試験

乳化剤：エチレングリコールモノメチルエーテル  
35重量部  
ノニルフェノールポリグリコールエーテル  
35重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、活性化合物を35重量部を上記の溶媒混合物7重量部と混合し、そしてかくて得られた濃厚物を殊に所望の濃度に水で希釈した。

約20匹のヒツジウジバエ(*Lucilia cupéina* res.)耐性の幼虫を約1cm<sup>3</sup>のウマ筋肉及び0.5mlの活性化合物の処方物を含む試験管中に導入した。24時間後に、破壊の程度を測定した。

この試験において、例えば製造実施例の化合物1は従来ものと比較して優れた作用を示す。その結果を第B表に示す。

## 第 B 表

ヒツジウジバエ(*Lucilia cupelina*)-幼虫試験  
OP-耐性ゲンデスウィンディ(*Goondiwindi*)株

活性化合物	活性化合物 濃度(ppm a.i.)	死滅作用, % ヒツジウジバエ
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N}-\text{C} \\  \parallel \quad \parallel \\  \text{N} \quad \text{C}=\text{C} \\  \mid \quad \mid \\  \text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2  \end{array}  \quad (\text{A})  $	1000	0
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N}-\text{C} \\  \parallel \quad \parallel \\  \text{N} \quad \text{C}=\text{C} \\  \mid \quad \mid \\  \text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CH}_3  \end{array}  $	1000	100

## 実施例 C

*Psoroptes ovis* を用いる試験

溶媒: エチレングリコールモノメチルエーテル

3 5 重量部

ノニルフェノールポリグリコールエーテ

## 第 C 表

ブロンプテス・オビス(*Psoroptes ovis*)試験

活性化合物	活性化合物 濃度(ppm a.i.)	死滅作用, % ブロンプテス
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N}-\text{C} \\  \parallel \quad \parallel \\  \text{N} \quad \text{C}=\text{C} \\  \mid \quad \mid \\  \text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2  \end{array}  \quad (\text{A})  $	10	0
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N}-\text{C} \\  \parallel \quad \parallel \\  \text{N} \quad \text{C}=\text{C} \\  \mid \quad \mid \\  \text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CH}_3  \end{array}  $	10	100

## 実施例 D

フェドン(*Phaedon*)試験

溶媒: ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳化剤: アルキルアリールポリグリコールエーテ

ル 1 重量部

## ル 3 5 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、  
活性化合物 3 重量部を上記の溶媒混合物 7 重量部  
と混合し、そしてかくて得られた濃厚物を所  
望の濃度で水で希釈した。

約 10 ~ 25 匹の *Psoroptes ovis* を深絞り  
のバツクの錠剤皿中にビベットで加えた試験される  
活性化合物の調製物 1 ml 中に導入した。2 4 時間  
後に死滅の程度を測定した。

この試験において、例えば製造実施例の化合物  
1 は従来ものと比較して優れた作用を示す。  
その結果を第 C 表に示す。

活性化合物の適当な処方物を調製するために、  
活性化合物 1 重量部を上記の溶媒及び上記量の乳  
化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈して  
所望の濃度にした。

キャベツの葉(*Brassica oleracea*)の所望の濃  
度の活性化合物のもので処理した。

処理した植物の 1 枚の葉をプラスチック皿中に  
置き、そしてマスタート・ビートル(*Phaedon coc  
hleariae*)の幼虫(L<sub>2</sub>)を誘導した。2 ~ 4 日後、  
同じ植物の他の葉を飼ひのえぎとして各時期に  
用いた。

所定の時間後、死滅を % で測定した。この試験  
において、100 % はすべての動物が死滅したこ  
を意味し、0 % は動物が全く死滅しないことを  
意味する。

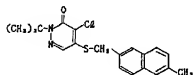
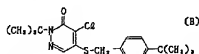
この試験において、例えば製造実施例の化合物  
1 は従来ものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 D 表に示す。

## 第 D 表

(植物損傷昆虫)  
フェドン (Phaedon) 試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	14日後の 死滅率, %
(公知)	0.0008	85
(1)	0.0008	100



## 実施例 E

プルテラ (Plutella) 試験

母 媒: ジメチルホルムアミド 3 重量部

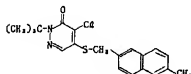
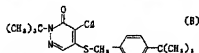
乳化剤: アルキルアールポリグリコールエー  
ル 1 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、

## 第 E 表

(植物損傷昆虫)  
プルテラ (Plutella) 試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	14日後の 死滅率, %
(公知)	0.004	50
(1)	0.004	100



## 実施例 F

スピロブテラ (Spodoptera) 試験

母 媒: アセトン 3 重量部

乳化剤: アルキルアールポリグリコールエー  
ル 1 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、

活性化合物 1 重量部を上記の母媒及び上記量の乳  
化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈して  
所望の濃度にした。

キャベツの葉 (Brassica oleracea) を所望の濃  
度の活性化合物の調製物で処理した。

処理した植物の 1 枚の葉をプラスチック皿中に  
置き、そしてキャベツ毛虫 (Plutella xylostella  
a) の幼虫 (L<sub>1</sub>) を誘導した。2~4 日後、同じ  
植物の他の葉を飼いてのえさとして各時期に用い  
た。

所定の時間後、死滅率 % で測定した。この試験  
において、100% はすべての動物が死滅したこ  
を意味し、0% は動物が全く死滅しなかったこ  
を意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物  
1 は従来のもものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 E 表に示す。

活性化合物 1 重量部を上記量の乳化剤を含有する  
上記量の母媒と混合し、この濃厚物を水で希釈し  
て所望の濃度にした。

大豆植物 [グリシン大豆 (Glycine soya)] を所  
望の濃度の活性化合物の調製物で処理した。10  
回のくり返しにおいて、処理した植物の 1 枚の葉  
を各々の場合にプラスチック皿中に置き、葉 1 枚  
当たり 1 匹のアル・アーミー・ワーム (Spodoptera  
frugiperda) の幼虫 (L<sub>1</sub>) を誘導した。2 日後、  
授食に依存して更に対応する葉を用いて飼育を続  
けた。7 日目に、幼虫を未処理の人工のえさに移  
した。

所定の期間後、死滅率 % で測定した。この試験  
において、100% はすべての毛虫が死滅したこ  
を意味し、0% は毛虫が全く死滅しなかったこ  
を意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物  
1 は従来のもものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 F 表に示す。



# 表 F 表

(植物損害昆虫)  
スポドプテラ (Spodoptera) 試験

活性化化合物	活性化化合物 濃度, %	21日後の 死滅率, %
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{N} \quad \text{C}=\text{C} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2  \end{array}  \quad (\text{B})  $	0.004	50
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{N} \quad \text{C}=\text{C} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CH}_3  \end{array}  $	0.004	100

## 実施例 G

ヘリオチス (Heliothis) 試験

溶媒: ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳化剤: アルキルアールポリグリコールエーテル 1 重量部

活性化化合物の適当な処方物を調製するために、

# 表 G 表

(植物損害昆虫)  
ペオチス (Heliothis) 試験

活性化化合物	活性化化合物 濃度, %	21日後の 死滅率, %
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{N} \quad \text{C}=\text{C} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2  \end{array}  \quad (\text{B})  $	0.02	50
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{N} \quad \text{C}=\text{C} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CH}_3  \end{array}  $	0.02	100

## 実施例 H

セラティテイス・カビタータ (Ceratitis capitata) (メデイトレニアン・フルート・フライ) を用いる発育阻害試験

溶媒: ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳化剤: アルキルアールポリグリコールエーテル

特開平2-262563 (21)

活性化化合物 1 重量部を上記量の溶媒及び上記量の乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈して所望の濃度にした。

大豆の芽 (グリシン大豆) を所望の濃度の活性化化合物の調製物で処理した。10 個のくり返しにおいて、処理した植物の 1 枚の葉を各々の場合にプラスチック皿中に置き、そしてコットン・ボール・ワーム (Heliothis armigera) の 1 匹の幼虫 (L<sub>1</sub>) を皿 1 枚に誘導した。3 日後、投与に依存して更に対応する植物の葉を用いて飼育を続けた。7 日目に、幼虫を未処理の人工飼料に移した。

所定の期間後、死滅率 % で測定した。この試験において、100 % はすべての動物が死滅したことを意味し、0 % は動物が全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物 1 は従来のもとと比較して優れた作用を示す。

その結果を表 G 表に示す。

## ル 1 重量部

活性化化合物の適当な処方物を調製するために、活性化化合物 1 重量部を上記量の溶媒及び上記量の乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈して所望の濃度にした。

メデイトレニアン・フルート・フライの卵 20 個を各々の場合に小皿中の人工飼料のマツシュ (mush) 上に置いた。飼料を所定の濃度の活性化化合物で処理した。% における死滅度を導出した卵の数をベースとして破壊された卵、幼虫、さなぎ及び成虫の全数から計算した。

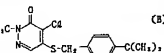
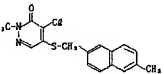
この試験において、100 % はすべての動物が死滅したことを意味し、0 % は動物が全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物 1 は従来のもとと比較して優れた作用を示す。

その結果を表 H 表に示す。

## 第 H 表

(植物損傷昆虫)  
セラティディス・カピタータ(Ceratitidis capitata)を  
用いる発芽阻害試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	23日後の 死滅率, %
$(CH_3)_3C-N$  (B)	0.00016	50
$(CH_3)_3C-N$  (1)	0.00018	100

## 実施例 1

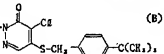
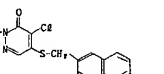
ネオオテテツクス(Nephotettix)試験

溶 媒: ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳化剤: アルキルアリールポリグリコールエー  
テル 1 重量部

## 第 I 表

(植物損傷昆虫)  
ネオオテテツクス(Nephotettix)試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	5日後の 死滅率, %
$(CH_3)_3C-N$  (B)	0.00016	0
$(CH_3)_3C-N$  (1)	0.00016	100

活性化合物の適当な処方物を調製するために、  
活性化合物 1 重量部を上記量の溶媒及び上記量の  
乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈し  
て所望の濃度にした。

イネの種子(Oryza sativa)を所望の濃度の活性  
化合物の調製物中に浸漬することにより処理し、  
そしてグリーン・ライス・リーフ・ホツパー(Nep  
hotettix clinticeps)をその上に置いた。

所定期間後、死滅を%で測定した。この試験に  
おいて、100%はすべてのリーフ・ホツパーが  
死滅したことを意味し、0%はリーフ・ホツパー  
が全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物  
1 は従来のもとと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 I 表に示す。

## 実施例 1

コブアブラムシ(Myzus)試験

溶 媒: アセトン 3 重量部

乳化剤: アルキルアリールポリグリコールエー  
テル 1 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、  
活性化合物 1 重量部を上記量の乳化剤を含有する  
上記量の溶媒と混合し、この濃厚物を水で希釈し  
て所望の濃度にした。

コブアブラムシ(Myzus persican)にひどく  
感染したキャベツ植物(Brassica oleracea)  
に上記活性化合物の調剤をしったり落ちる程度に  
ぬれるまで噴霧した。

一定期間後、死滅の程度を%として測定した。  
この試験において、100%はすべてのアブラム  
シが死滅したことを意味し、0%はアブラムシが  
全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物  
1 は従来のもとと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 I 表に示す。

## 第1表

(植物保護昆虫)

コブアブラムシ (Myzus) 試験

活性化合物 6日後の死滅度、

活性化合物	濃度、%	%
	(B)	
(公知)	0.02	50
	(1)	
	0.02	90

## 実施例 K

フリオチス・アルミグラ (Heliothis armigera)

〔コットン・ボール・ワーム〕の非群に対する殺

卵作用

溶 媒：ジメチルホルムアミド7重量部

## 第2表

(植物保護昆虫)

ヘリオチス・アルミグラ (Heliothis armigera)  
の非群に対する殺卵作用

活性化合物	濃度、%	6日後の死滅度、%
	(B)	
(公知)	0.1	44
	(1)	
	0.1	100

## 実施例 L

ナミバダニ (Tetranychus) 試験 (OP-耐性)

溶 媒：ジメチルホルムアミド3重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエー

ル1重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエー  
ル1重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、  
活性化合物1重量部を上記量の溶媒及び上記量の  
乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈し  
て所望の濃度にした。

濾紙上の2日目の卵の群を封鎖したペトリ皿中  
に置いた所望の濃度の活性化合物の調製物中に3  
0秒間浸漬し、そして実験室中にて長期条件下で  
6日間保持した。効果を評価する基準は未処理の  
卵群と比較したふ化阻止率であった。

この試験において、例えば製造例の化合物  
1は従来のものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第K表に示す。

活性化合物の適当な処方物を調製するために、  
活性化合物1重量部を上記量の溶媒及び上記量の  
乳化剤と混合し、そして濃厚物を水で所望の濃度  
に希釈した。

すべての発育の段階において普通のスパイダー・  
マイトまたはナミバダニ (Tetranychus urtica  
e) に重大に感染した豆植物 (Phaseolus vulga  
ris) を所望の濃度の活性化合物の調製物中に浸  
漬することにより処理した。

所定の期間後、%における損滅度を測定した。  
100%はすべてのスパイダー・マイトが死滅し  
たことを意味し、0%はスパイダー・マイトが全  
く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造例の化合物1は  
従来のものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第L表に示す。



ヤ同一もしくは相異なるハロゲン原子を有するハロゲンアルキル、ハロゲンアルコキシまたはハロゲンアルキルチオを要わし、Xが酸素または硫黄を要わし、そしてZが式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ の基を要わす。上記1に記載の一般式(1)の置換されたピリダジノン。

3. R<sup>1</sup>がメチル、エチル、n-もしくはi-プロピルまたはn-, i-, s-もしくはt-ブチルを要わすか、直鎖状もしくは分枝鎖状のペンチルを要わすか、炭素原子1~4個及びフッ素原子1~5個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のフルオロアルキルを要わすか、各々随時フッ素、塩素、メチル及び/またはエチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1~5置換されていてもよいシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロプロピルメチル、シクロプロピルエチル、シクロプロピルプロピルまたはシクロヘキシルメチルを要わすか、或いは随時同一もしくは

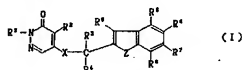
は相異なる置換基で1~3置換されていてもよく、その群に適當な置換基にはフッ素、塩素、臭素、シアノ、ニトロ、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-, i-, s-もしくはt-ブチル、メトキシ、エトキシ、n-もしくはi-プロポキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオがあるベンジルを要わし、R<sup>1</sup>がフッ素、塩素、臭素、メチル、エチルまたはn-もしくはi-プロピルを要わし、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が相互に独立して各々水素、メチルまたはエチルを要わし、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>が相互に独立して各々水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-, i-, s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシ、エトキシまたはメチルチオを要わし、Xが酸素または硫黄を要わし、そしてZが式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ を要わすことを特徴とする

る、上記1に記載の一般式(1)の置換されたピリダジノン。

4. R<sup>1</sup>がメチル、エチル、i-プロピル、i-ブチル、t-ブチル、i-アミル、i-アミル、ジフルオロ-i-ブチルまたはトリフルオロ-i-ブチルを要わすか、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを要わすか、各々随時フッ素、塩素及び/またはメチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1~5置換されていてもよいシクロプロピルメチルまたはシクロプロピルエチルを要わすか、或いは随時フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または2置換されていてもよいベンジルを要わし、R<sup>1</sup>が塩素、臭素、メチルまたはエチルを要わし、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が相互に独立して各々水素またはメチルを要わし、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>が相互に独立して各々水素、フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、

トリフルオロメトキシ、n-, i-, s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシまたはエトキシを要わし、Xが酸素または硫黄を要わし、そしてZが式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ を要わすことを特徴とする、上記1に記載の一般式(1)の置換されたピリダジノン。

##### 5. 一般式



式中、R<sup>1</sup>はアルキルまたはハロゲンアルキルを要わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルを要わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを要わすか、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを要わし、

R<sup>2</sup>はハロゲンまたはアルキルを要わし、

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は相互に独立して各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲンアルキル、アルコキシ、ハロゲンアルコキシ、アルキルチオまたはハロゲンアルキルチオを表わし、

Xは酸素または硫黄を表わし、そして

Zは式—CH=CH—、—CH<sub>2</sub>—O—、—O—または—S—の基を表わす、

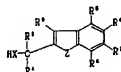
の置換されたピリダジンを製造する際に、

(a) 式 (II)



(II)

式中、X、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は上記の意味を有する、の5-ヒドロキシ-または5-メルカプトピリダジンを適当ならば希釈剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下で式 (III)



(III)

式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びZは上記の意味を有する、

のアルキルアルコールまたはアルキルチオールと反応させることを特徴とする、一般式 (I) の置換されたピリダジンの製造方法。

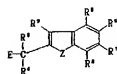
6. 少なくとも1つの式 (I) の置換されたピリダジンを含むことを特徴とする、殺虫剤。

7. 式 (I) の置換されたピリダジンを動物性有害生物及び/またはその生育地に作用させることを特徴とする、動物性有害生物の防除方法。

8. 動物性有害生物を除去する際の式 (I) の置換されたピリダジンの使用。

9. 式 (I) の置換されたピリダジンを増量剤及び/または表面活性剤と混合することを特徴とする、有害生物防除剤の製造方法。

10. 式 (IVa)



(IV)

式中、Eは電子吸引性離脱基を表わし、そして

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びZは上記の意味を有する、

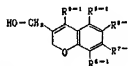
のアルキル化剤と反応させるか、または

(b) 式 (IV)



(IV)

式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は上記の意味を有する、の5-クロロピリダジンを適当ならば希釈剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下で式 (V)



(Va)

式中、R<sup>1-1</sup>、R<sup>2-1</sup>、R<sup>3-1</sup>、R<sup>4-1</sup>及びR<sup>5-1</sup>は相互に独立して各々の場合に水素、ハロゲン例えば好ましくはフッ素、塩素または臭素、各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1~4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ例えば好ましくはメチル、エチル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、メトキシ、エトキシまたはメチルチオ、並びに各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1~4個及び各々の場合に同一もしくは相異なるハロゲン原子1~9個を有するハロゲンアルキル、ハロゲンアルコキシまたはハロゲンアルキルチオ例えば好ましくはトリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメチルまたはトリフルオロメチルチオを表わすが、但し置換基は

すべて同時には水素を炭化さない、  
のアルコール。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフ  
ト

代理人 弁理士 小田島 平 吉



第1頁の続き

④Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号
C 07 D 311/58		7375-4C
405/12		6742-4C
408/12		6742-4C

優先権主張 ④1989年7月18日④西ドイツ(DE)④P3923659.5  
 ⑦発 明 者 ウルリケ・バヘンドル ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクーゼン3・ヘルマ  
 フーノイマン ン-レンス-シユトラーセ 16

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C O 7 D 409/12